

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04797991 **Image available**

MICROWAVE PLASMA CVD SYSTEM AND FORMATION OF DEPOSITED FILM

PUB. NO.: 07-090591 [J P 7090591 A]
PUBLISHED: April 04, 1995 (19950404)
INVENTOR(s): SUZUKI NOBUMASA
APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
APPL. NO.: 05-227305 [JP 93227305]
FILED: September 13, 1993 (19930913)
INTL CLASS: [6] C23C-016/50; H05H-001/46
JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.3 (ELECTRONICS --
 Electron Tubes)
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA)

ABSTRACT

PURPOSE: To form a deposited film at a high rate without any active maintenance of the system by preventing the adhesion of a thin film to the wall between a microwave waveguide and a plasma producing chamber and preventing the microwave being absorbed by the thin film.

CONSTITUTION: A microwave waveguide 103 conventionally kept at atmospheric pressure is evacuated through a plasma producing chamber 101 and a slot 107, a wall between the waveguide 103 and the chamber 101 is removed, and an inlet 108 for a plasma producing gas is moved to the waveguide 103. Consequently, the pressure in the waveguide 103 is made higher than that in the plasma producing chamber 101, and plasma is produced only in the plasma producing chamber 101. The wall between the waveguide 103 and the plasma producing chamber 101 is not necessarily needed, and the maintenance cycle of the device is ≥ 10 times longer than the conventional one.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90591

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/50				
H 0 5 H 1/46		9014-2G		

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平5-227305

(22)出願日 平成5年(1993)9月13日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鈴木 伸昌

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

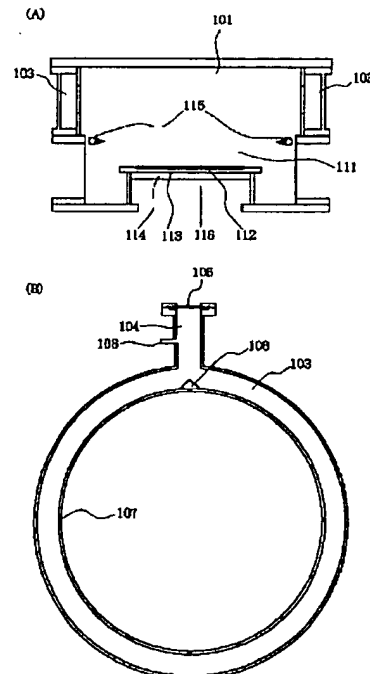
(54)【発明の名称】 マイクロ波プラズマCVD装置及び堆積膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 マイクロ波導波管とプラズマ発生室間の壁に薄膜が付くためにマイクロ波が薄膜に吸収され、こまめに装置メンテナンスしなければならないという問題の解消、及び高速な堆積膜形成を可能にする。

【構成】 従来大気圧だったマイクロ波導波管103をプラズマ発生室101及びスロット107を通じて減圧可能にし、マイクロ波導波管とプラズマ発生室の間の壁を取り去る。またプラズマ発生用ガス導入口108をマイクロ波導波管に移動させる。それにより、マイクロ波導波管はプラズマ発生室より圧力が大きくなりプラズマ発生室のみでプラズマが生成する。

【効果】 マイクロ波導波管とプラズマ発生室間の壁が必ずしも必要でなくなり、装置のメンテナンスサイクルが、従来に比べ10倍以上長くなる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気手段によりプラズマ発生室を減圧させ、該プラズマ発生室に接続されたマイクロ波導波管を介して前記プラズマ発生室内にマイクロ波エネルギーを供給し、前記プラズマ発生室内もしくは該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成するマイクロ波プラズマCVD装置において、

前記導波管には複数のスロットが前記プラズマ発生室側の面に形成されていて、前記プラズマを発生させるガスを前記スロットを介して前記プラズマ発生室内に導入するようにしたことを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項2】 前記スロットの形状は、短辺が0.5mm～3mmの範囲にあり、長辺が40mm～60mmの範囲にある矩形である請求項1に記載のプラズマCVD装置。

【請求項3】 前記スロットの間隔は、前記マイクロ波エネルギーの前記導波管内における波長の1/4、あるいはその整数倍に制御されている請求項2に記載のプラズマCVD装置。

【請求項4】 前記プラズマ発生室が略略円柱状であり、前記導波管が該プラズマ発生室の外周部を囲み略略円筒状である請求項1乃至3に記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項5】 前記プラズマ発生室が略略円柱状であり、前記導波管が該プラズマ発生室の円形平面部に面し略略円盤状である請求項1乃至3に記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項6】 該マイクロ波の電界に垂直でかつマイクロ波の周波数の略略 3.57×10^{-11} (T/Hz) 倍の磁束密度をもつ磁界を該プラズマ発生室内に発生させる手段を有する請求項1乃至4記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項7】 前記プラズマと隔離した位置に基体支持体が配された請求項1乃至6項記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項8】 被覆基体表面に可視若しくは紫外光を照射する手段を有する請求項1乃至7項記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項9】 該基体支持体にrfバイアスを印加する手段を有する請求項1乃至8記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項10】 排気手段によりプラズマ発生室を減圧させ、該プラズマ発生室に接続されたマイクロ波導波管を介して前記プラズマ発生室内にマイクロ波エネルギーを供給し、前記プラズマ発生室内にプラズマを発生させて、前記プラズマ発生室内もしくは該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成するマイクロ波プラズマCVD装置において、前記マイクロ波導波管をも前記排気手段により減圧可能とし、前記プラズマ発生室と前記マイクロ波導波管とに圧力差を設け

2

るようにしたことを特徴とするマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項11】 前記プラズマ発生室が略略円柱状であり、前記導波管が該プラズマ発生室の外周部を囲み略略円筒状である請求項10記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項12】 前記プラズマ発生室が略略円柱状であり、前記導波管が該プラズマ発生室の円形平面部に面し略略円盤状である請求項10記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項13】 該マイクロ波の電界に垂直でかつマイクロ波の周波数の略略 3.57×10^{-11} (T/Hz) 倍の磁束密度をもつ磁界を該プラズマ発生室内に発生させる手段を有する請求項10乃至11記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項14】 前記プラズマと隔離した位置に基体支持体が配された請求項10乃至13記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項15】 被覆基体表面に可視若しくは紫外光を照射する手段を有する請求項10乃至14記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項16】 該基体支持体にrfバイアスを印加する手段を有する請求項10乃至15記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

【請求項17】 排気手段によりプラズマ発生室を減圧させ、該プラズマ発生室に接続されたマイクロ波導波管を介して前記プラズマ発生室内にマイクロ波エネルギーを供給し、前記プラズマ発生室内にプラズマを発生させて、前記プラズマ発生室内もしくは該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記マイクロ波導波管を前記排気手段により減圧させ、前記マイクロ波導波管を介して前記プラズマを発生させるガスを前記プラズマ発生室に供給しながら堆積膜の形成を行うことを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項18】 前記プラズマ発生室内の圧力を前記マイクロ波導波管内の圧力よりも低い値とする請求項17に記載の堆積膜形成方法。

【請求項19】 前記プラズマ発生室内の圧力を0.5mTorr乃至0.5Torrの範囲に制御する請求項18に記載の堆積膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロ波エネルギーを使用するプラズマCVD装置及びマイクロ波エネルギーを使用する堆積膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 マイクロ波プラズマCVD装置を使用する成膜は例えば次のように行われる。即ち該マイクロ波プラズマCVD装置の成膜室内にガスを導入し、同時に

3

マイクロ波エネルギーを投入して該成膜室内にプラズマを発生させ前記ガスを励起、分解して、該成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成する。

【0003】マイクロ波プラズマCVD装置においては、ガスの励起源としてマイクロ波エネルギーを使用するのは、RFエネルギーに比べて電子を高い周波数をもつ電界により加速でき、ガス分子を連鎖的に電離し、励起させることができるからである。それ故、ガスの励起効率及び分解効率が高く、高密度のプラズマを比較的容易に形成し得る、成膜を高速で行い得るといった利点がある。

【0004】本発明者は、マイクロ波の均一で効率的な導入装置として複数のスロットが内側面に形成された環状導波管を用いたマイクロ波プラズマCVD装置を提案した(特許出願番号H3-293010)。このマイクロ波プラズマCVD装置を図9に示す。図9において、1101はプラズマ発生室、1102はプラズマ発生室1101を形成する石英管、1103はマイクロ波をプラズマ発生室1101に導入するためのスロット付環状導波管、1104は環状導波管1104にマイクロ波1103を導入するマイクロ波導入部である。1106はマイクロ波を二分配する二分配ブロック、1107は環状導波管1104の内側に形成された複数のスロット、1108はプラズマ発生用ガス導入手段、1111はプラズマ発生室1101に連結した成膜室、1112は被覆基体、1113は基体1112の支持体、1114は基体1112を加熱するヒータ、1115は成膜用ガス導入手段、1116は排気である。プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行う。排気系(不図示)を介してプラズマ発生室1101内及び成膜室1111内を真空排気する。続いてプラズマ発生用ガスをガス導入口1108を介して所定の流量でプラズマ発生室1101内に導入する。次に排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室1101内を所定の圧力に保持する。マイクロ波電源(不図示)より所望の電力を環状導波管1103を介してプラズマ発生室1101内に供給する。こうすることで電子がマイクロ波電界により加速され、プラズマ発生室1101内に高密度プラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管1115を介して成膜用ガスを成膜室1111内に導入しておくこと成膜用ガスは発生した高密度プラズマにより励起され、支持体1113上に載置された被覆基体1112の表面に成膜される。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口1108に成膜用ガスを導入しても良い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この図9に示される装置では、真空槽のプラズマ発生室1101と大気圧のマイクロ波導入管の間の圧力差を保ちかつマイクロ波を通す壁すなわち石英管1102を設けな

4

れない。このとき基体上に膜成長させる物質によっては、使用しているうちに薄膜が石英管の内壁に付着する。このような場合マイクロ波は薄膜に吸収されるためにプラズマ発生室に効率的に導入できなくなるという問題が生じる場合がある。このような現象は、導電性の膜を形成する場合、該導電性膜がマイクロ波を透過させない為、特に顕著に生ずるものである。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、従来のマイクロ波プラズマCVD装置における上記した問題を解決し、上記問題を解決すべく鋭意努力した結果なされたものである。本発明においては従来大気圧下におかれていたマイクロ波導管内をもマイクロ波導波管に設けられたスロットを通じてプラズマ発生室の減圧手段によって減圧可能にした。こうすることにより図9に示した装置の石英管1102が必ずしも必要でなくなり、被覆基体1112上に堆積膜を成長させても、石英管の内壁に薄膜が付着することがなくなり、付着物によりマイクロ波が吸収され、マイクロ波のプラズマ発生室への導入が妨げられることがなくなるという知見を得た。

【0007】また、本発明者は、マイクロ波導波管にプラズマ発生用ガスを導入する手段を接続し、かつマイクロ波導波管に設けられたスロットを介して、マイクロ波導波管内をもプラズマ発生室に接続された減圧手段で減圧させプラズマ発生室内の圧力よりもマイクロ波導波管内の圧力を大きくすることで、マイクロ波導波管内ではプラズマが発生しにくくなり、プラズマ発生室で効果的にプラズマが作られるという知見を得た。

【0008】本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の第1の態様は次のとおりのものである。即ち、排気手段によりプラズマ発生室を減圧させ、該プラズマ発生室に接続されたマイクロ波導波管を介して前記プラズマ発生室内にマイクロ波エネルギーを供給し、前記プラズマ発生室内もしくは該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成するマイクロ波プラズマCVD装置において、前記導波管には複数のスロットが前記プラズマ発生室側の面に形成されていて、前記プラズマを発生させるガスを前記スロットを介して前記プラズマ発生室内に導入するようにしたことを特徴とするものである。

【0009】本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の第2の態様は、次のとおりのものである。即ち、排気手段によりプラズマ発生室を減圧させ、該プラズマ発生室に接続されたマイクロ波導波管を介して前記プラズマ発生室内にマイクロ波エネルギーを供給し、前記プラズマ発生室内にプラズマを発生させて、前記プラズマ発生室内もしくは該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成するマイクロ波プラズマCVD装置において、前記マイクロ波導波管をも前記排気手

5

段により減圧可能とし前記プラズマ発生室と、前記マイクロ波導波管とに圧力差を設けるようにしたことを特徴とするものである。

【0010】本発明は、堆積膜形成方法をも包含する。即ち、本発明の堆積膜形成方法は、排気手段によりプラズマ発生室を減圧させ、該プラズマ発生室に接続されたマイクロ波導波管を介して前記プラズマ発生室内にマイクロ波エネルギーを供給し、前記プラズマ発生室内にプラズマを発生させて、前記プラズマ発生室内もしくは該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記マイクロ波導波管を前記排気手段により減圧させ、前記マイクロ波導波管を介して前記プラズマを発生させるガスを前記プラズマ発生室に供給しながら堆積膜の形成を行うことを特徴とするものである。

【0011】本発明によれば、上述の課題が解決され、効率的な堆積膜の形成が可能となる。

【0012】即ち、本発明によれば、マイクロ波CVD装置のプラズマ発生室内壁を構成する石英管が必要でなくなり、石英管の内壁に薄膜が付着することでマイクロ波のプラズマ発生室への導入がさまたげられるという問題が解消する。そのため、該装置のメンテナンスサイクルが長くなり装置の信頼性と稼働率が向上する。更に、本発明によれば効率的なプラズマの発生が可能となり、高品質な堆積膜を効率良く形成することかできる。

【0013】本発明においては、プラズマ発生室内の圧力は0.5 Torr以下に保たれるのが望ましく、マイクロ波導波管内の圧力は1.0 Torr以上に保たれるのが望ましい。

【0014】プラズマは1 Torr以上の圧力では作られにくいので、プラズマ発生室のみでプラズマを起こす上で有効な作用をする。このため該装置を使用すればマイクロ波をプラズマ発生室内に均一にして効率的に導入することができ、均一かつ高密度なプラズマを発生させることができる。

【0015】この装置の一例を図1に示す。図1に示した装置を使用した堆積膜の形成は、マイクロ波導波管103を排気手段116により減圧させ、マイクロ波導波管103を介してプラズマを発生させるガスをプラズマ発生室101に供給しながら堆積膜の形成を行う。また、この装置は前記マイクロ波導波管103をも前記排気手段116により減圧可能とし、前記プラズマ発生室101と前記マイクロ波導波管103とに圧力差を設けたマイクロ波プラズマCVD装置である。さらにこの装置は前記導波管には、複数のスロットが前記プラズマ発生室側の面に形成されていて、前記プラズマを発生させるガスを前記スロットを介して前記プラズマ発生室内に導入するような構造にしたマイクロ波プラズマCVD装置である。

【0016】この装置を使用したプラズマの発生及び成

6

膜は以下のようにして行われる。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室101内及び成膜室111内を真空排気する。続いてプラズマ発生用のガスをガス導入口108を介して所定の流量で導波管103及びスロット107を経てプラズマ発生室101内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室101内及び成膜室111内を所定の圧力に保持する。マイクロ波電源（不図示）より所望の電力を導波管103を介してプラズマ発生室101内に供給することによりプラズマ発生室101内にプラズマが発生する。この時、成膜用ガス導入管115を介して成膜用ガスを成膜室111内に導入しておく成膜用ガスは発生した高密度プラズマにより励起され、支持体113上に載置された被覆基体112の表面上に堆積膜が形成される。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口108に成膜用ガスを導入しても良い。

【0017】本発明のマイクロ波導入装置の使用においては、用いられるマイクロ波の周波数は、2.45 GHz以外でも、0.8 GHz乃至20 GHzの範囲から適宜選択することができる。

【0018】本発明において用いられる導波管の形状は、円筒状のものでも、プラズマ発生室の形状によって円盤状や多角形など他の形でも良い。導波管の断面の形状については、WRT-2規格導波管と同様の寸法で矩形のものでも、寸法は任意で形状も円形でも半円形でも他の形状でも、マイクロ波が伝搬可能でありさえすれば良い。環状導波管の構成材料については、ステンレスに銅コートした上に更に銀コートした二層メッキを施したものでも、Cu、Al、Fe、Niなどの金属や合金、各種ガラス、石英、窒化シリコン、アルミナ、アクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリイミドなどの絶縁体にAl、W、Mo、Ti、Ta、Cu、Agなどの金属薄膜をコーティングしたものなど、機械的強度が充分で表面がマイクロ波の浸透厚以上の厚さの導電層で覆われているものならいずれも使用可能である。

【0019】本発明のマイクロ波プラズマCVD装置において設けられるスロットの形状は、長辺がマイクロ波の進行方向に垂直な矩形のものでも、長辺がマイクロ波の進行方向に平行でも傾いていても、矩形ではなく円形でも多角形でも鉄アレイ型でも星型でも、そのスロットからマイクロ波が導入可能であり、導波管内の圧力が導波管内で放電が起こらない程度に高くなるようなコンダクタンスをもつものであれば良い。但し、効率的な導入やリーク率の調整し易さを考慮すると、長辺がマイクロ波の進行方向に垂直な40 mm乃至60 mm×0.5 mm乃至3 mmの矩形のものが最適である。スロットの長さについては、各スロットからのマイクロ波のリーク量がほぼ等しくなるように調整する。スロットの長さの調整は、導電性テープを貼っても、シャッタを用いて

もよい。設けられる各スロットの間隔は、管内波長の1/4でも、その整数倍であってもよく、プラズマ発生の必要のない部分には設けなくてもよい。

【0020】本発明のマイクロ波CVD装置は主に、導波管内では放電せずプラズマ発生室にマイクロ波が導入されて初めて放電するものであるが、用途によっては導波管内部で共振的に放電し、放電の強い部分から高密度の非イオン性活性種を供給することも可能である。この場合、スロットの形状は、導波管内の圧力が導波管内で放電が起こる範囲になるようなコンダクタンスをもつものであれば採用可能であり、長辺がマイクロ波の進行方向に垂直な40mm乃至60mm×2mm乃至5mmの矩形状のものが最適である。

【0021】また、プラズマの高密度化のために磁界発生手段を設けても良い。磁界発生手段としては導波管のスロット付近の電界に垂直な磁界を発生できるものなら、コイル以外でも、永久磁石でも使用可能である。また磁気回路は、ミラー磁場以外でも、発散磁場でも、マルチカスプ磁場でも、円筒マグネトロン磁場でも、使用可能である。コイルを用いる場合には過熱防止のため水冷機構や空冷など他の冷却手段を用いてもよい。

【0022】上記のマイクロ波プラズマCVD装置を用いることにより、プラズマ発生室内もしくはプラズマ発生室に連結された成膜室内に配置される被覆基体上に良質な堆積膜を均一にして効率的に成膜することができる。

【0023】またこのマイクロ波プラズマCVD装置を用いることにより、マイクロ波を石英管を透さずにプラズマ発生室内に導入できるので、石英管上にマイクロ波を吸収する膜が形成されてマイクロ波がプラズマ発生室内に導入され難くなることなく、メンテナンスサイクルが長くなり装置の信頼性と稼働率が向上する。

【0024】

【プラズマCVD装置例】以下装置例を挙げて本発明のマイクロ波プラズマCVD装置をより具体的に説明するが、本発明はこれら装置例に限定されるものではない。

【0025】装置例1

本発明の一例である環状導波管を使用したマイクロ波プラズマCVD装置を図1(A)に、マイクロ波導入装置を図1(B)に示す。101はプラズマ発生室、103はマイクロ波をプラズマ発生室101に導入するためのスロット付環状導波管、104は環状導波管103にマイクロ波を導入するマイクロ波導入部、105は導入部104に設けられたマイクロ波導入窓である。106はマイクロ波を分配する分配ブロック、107は環状導波管103の内側に形成された複数のスロット、108はプラズマ発生用ガス導入手段、111はプラズマ発生室に連結した成膜室である。112は被覆基体、113は基体112の支持体、114は基体112を加熱するヒータ、115は成膜用ガス導入手段、116は排気系

である。

【0026】環状導波管103は、内壁断面の寸法がWR T-2規格導波管と同じ27mm×96mmであって、中心径が354mmである。環状導波管103の材質は、機械的強度を保つためステンレス鋼で構成されていて、その内壁面にはマイクロ波の伝搬損失を抑えるため銅をコーティングした上に更に銀をコーティングした二層メッキが施されている。

【0027】スロット107の形状は長さ42mm、幅2mmの矩形であり、管内波長の1/4間隔に形成されている。管内波長は、使用するマイクロ波の周波数と導波管の断面の寸法に依存するが、周波数2.45GHzのマイクロ波と上記の寸法の導波管を用いた場合には約159mmである。使用した環状導波管103では、スロットは約40mm間隔で28個形成されている。

【0028】マイクロ波導入部104には、4スタブチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源（不図示）が順に接続されている。

【0029】プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行われる。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室101内及び成膜室111内を真空排気する。続いてプラズマ発生用のガスをガス導入口108を介して所定の流量で環状導波管103及びスロット107を経てプラズマ発生室101内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室101内及び成膜室111内を所定の圧力に保持する。マイクロ波電源（不図示）より所望の電力を環状導波管103を介してプラズマ発生室101内に供給することによりプラズマ発生室101内にプラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管115を介して成膜用ガスを成膜室111内に導入しておくで成膜用ガスは発生した高密度プラズマにより励起され、支持体113上に載置された被覆基体112の表面上に成膜する。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口108に成膜用ガスを導入しても良い。

【0030】図1(A)に示したマイクロ波プラズマCVD装置を使用して、N₂流量500sccm、圧力5mTorr、マイクロ波パワー1kWの条件でプラズマを発生させ、得られたプラズマの電子密度の均一性を評価した。電子密度の均一性の評価は、プローブ法により以下のようにして行った。プローブに印加する電圧を-50から+50Vの範囲で変化させ、プローブに流れる電流をI-V測定器により測定し、得られたI-V曲線からラングミュアの方法により電子密度を算出した。電子密度の測定をプラズマ発生室中央断面内の19点で行い、その最大値/最小値のばらつきで均一性を評価した。その結果、電子密度はφ200面内で $9.6 \times 10^{11} / \text{cm}^3 \pm 4.8\%$ であり、高密度かつ均一なプラズマが形成されていることが確認された。

【0031】装置例2

円盤状導波管を使用したマイクロ波プラズマCVD装置の一例を図2に示す。201はプラズマ発生室、203はマイクロ波をプラズマ発生室201に導入するためのスロット付円盤状導波管、204はマイクロ波を円盤状導波管203内に導入する導入部、205は導入部に設けられたマイクロ波導入窓である。206はマイクロ波を二分配する分配ブロック、207は円盤状導波管203の内側に形成された複数のスロット、208はプラズマ発生用ガス導入手段、211はプラズマ発生室に連結した成膜室である。212は被覆基体、213は基体212の支持体、214は基体を加熱するヒータ、214は成膜用ガス導入手段、215は排気系である。マイクロ波導入部204には、4スタブチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源（不図示）が順に接続されている。

【0032】プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行われる。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室201内及び成膜室211内を真空排気する。続いてプラズマ発生用のガスをガス導入口208を介して所定の流量で円盤状導波管203及びスロット207を経てプラズマ発生室201内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室201内及び成膜室211内を所定の圧力に保持する。ついでマイクロ波電源（不図示）より所望の電力を円盤状導波管203を介してプラズマ発生室201内に供給することによりプラズマ発生室201内にプラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管215を介して成膜用ガスを成膜室211内に導入しておくことと成膜用ガスは発生したプラズマにより励起され、支持体213上に載置された被覆基体212の表面上に成膜する。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口208に成膜用ガスを導入しても良い。

【0033】図2（A）に示したマイクロ波プラズマCVD装置を使用して、 N_2 流量500sccm、圧力3mTorr、マイクロ波パワー800Wの条件でプラズマを発生させ、得られたプラズマの電子密度の均一性を評価した。その結果、電子密度は $\phi 200$ 面内で $8.4 \times 10^{11}/cm^3 \pm 3.6\%$ であり、高密度かつ均一なプラズマが形成されていることが確認された。

【0034】装置例3

有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の一例を図3（A）に、マイクロ波導入装置を図3（B）に示す。301はプラズマ発生室、303はマイクロ波をプラズマ発生室301に導入するためのスロット付環状導波管、304はマイクロ波を環状導波管303内に導入する導入部、305は導入部304に設けられたマイクロ波導入窓である。306はマイクロ波を二分配する分配ブロック、307は環状導波管304の内側に形成された複数のスロット、308はプラズマ発生用ガス導入手段で

ある。309はプラズマ発生室301内に電界に平行磁界を発生するコイル、311はプラズマ発生室に連結したプラズマ発生室、312は被覆基体、313は基体312の支持体、314は基体312を加熱するヒータ、315は成膜用ガス導入手段、316は排気系である。

【0035】プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行われる。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室301内及び成膜室311内を真空排気する。続いてプラズマ発生用のガスをガス導入口308を介して所定の流量で環状導波管303及びスロット307を経てプラズマ発生室301内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室301内を所定の圧力に保持する。ついで直流電源（不図示）より所望の電力をコイル309に供給しプラズマ発生室301内に中心磁束密度87.5mTの均一磁界を発生させた後、マイクロ波電源（不図示）より所望の電力を環状導波管303を介してプラズマ発生室301内に供給する。コイル309によりプラズマ発生室301内に生じた磁力線の廻りを螺旋運動する電子がマイクロ波を共鳴的に吸収して加速され、プラズマ発生室301内に高密度プラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管315を介して成膜用ガスを成膜室311内に導入しておくことと成膜用ガスは、発生した高密度プラズマにより励起されたプラズマ発生用ガスと反応し、支持体313上に載置された被覆基体312の表面を成膜する。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口308に成膜用ガスを導入しても良い。

【0036】装置例4

マイクロ波隔離プラズマCVD装置の一例を図4（A）に、マイクロ波導入装置を図4（B）に示す。401はプラズマ発生室、403はマイクロ波をプラズマ発生室401に導入するためのスロット付環状導波管、404はマイクロ波を環状導波管403内に導入する導入部、405は導入部404に設けられたマイクロ波導入窓である。406はマイクロ波を二分配する分配ブロック、407は環状導波管404の内側に形成された複数のスロット、408はプラズマ発生用ガス導入手段、411はプラズマ発生室に連結した成膜室である。412は被覆基体、413は基体412の支持体、414は基体412を加熱するヒータ、415は成膜用ガス導入手段、416は排気系、417はプラズマ発生室401と成膜室411とを分離する多孔分離板である。

【0037】プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行われる。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室401内を真空排気する。続いてプラズマ発生用のガスをガス導入口408を介して所定の流量で環状導波管403及びスロット407を経てプラズマ発生室401内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室4

11

01内を所定の圧力に保持する。マイクロ波電源（不図示）より所望の電力を環状導波管403を介してプラズマ発生室401内に供給することによりプラズマ発生室401内にプラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管415を介して成膜用ガスを成膜室411内に導入しておく成膜用ガスは、発生したプラズマにより励起されたプラズマ発生用ガスと反応し、支持体413上に載置された被覆基体412の表面上に成膜する。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口408に成膜用ガスを導入しても良い。

【0038】装置例5

光アシストマイクロ波プラズマCVD装置の一例を図5(A)に、マイクロ波導入装置を図5(B)に示す。501はプラズマ発生室、503はマイクロ波をプラズマ発生室501に導入するためのスロット付環状導波管、504は環状導波管503にマイクロ波を導入するマイクロ波導入部、505は導入部504に設けられたマイクロ波導入窓である。506はマイクロ波を二分配する分配ブロック、507は環状導波管503の内側に形成された複数のスロット、508はプラズマ発生用ガス導入手段、511はプラズマ発生室に連結したプラズマ発生室である。512は被覆基体、513は基体512の支持体、514は基体512を加熱するヒータ、515は成膜用ガス導入手段、516は排気系である。521は基体512の表面に可視若しくは紫外光を照射するための照明系、525は照明系521からの可視若しくは紫外光をプラズマ発生室501を通して成膜室511へ導入する光導入窓である。ここで照明系521は、光源522と、光源522からの光を集光するリフレクトミラー523と、光を均一化する多数の凸レンズからなるインテグレート524とで構成されている。

【0039】プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行う。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室501内及び成膜室511内を真空排気する。続いて照明系521からの可視若しくは紫外光を光導入窓525を通して基体512表面に照射すると共に基体512を所望の温度に保持する。さらにプラズマ発生用のガスをガス導入口508を介して所定の流量で環状導波管503及びスロット507を経てプラズマ発生室501内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室501内を所定の圧力に保持する。マイクロ波電源（不図示）より所望の電力を環状導波管503を介してプラズマ発生室501内に供給することによりプラズマ発生室501内にプラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管515を介して成膜用ガスを発生室511内に導入しておく成膜用ガスは発生した高密度プラズマにより励起され、支持体513上に載置された被覆基体512の表面上に成膜する。この時表面は可視若しくは紫外光により活性化されるので、より高品質な成膜が可能になる。こ

12

の際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口508に成膜用ガスを導入しても良い。

【0040】照明系521の光源522としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノン水銀ランプ、キセノンランプ、重水素ランプ、Ar共鳴線ランプ、Kr共鳴線ランプ、Xe共鳴線ランプ、エキシマレーザ、Ar⁺レーザ2倍高調波、N₂レーザ、YAGレーザ3倍高調波など基体表面に付着した前駆体に吸収される波長を有する光源ならいずれのものも使用可能である。

【0041】装置例6

バイアスマイクロ波プラズマCVD装置を図6(A)に、マイクロ波導入装置を図6(B)に示す。図6において601はプラズマ発生室、603はマイクロ波をプラズマ発生室601に導入するためのスロット付環状導波管、604はマイクロ波を環状導波管603内に導入する導入部である。605は導入部604に設けられたマイクロ波導入窓、606はマイクロ波を二分配する分配ブロック、607は環状導波管603の内側に形成された複数のスロット、608はプラズマ発生用ガス導入手段、611はプラズマ発生室に連結したプラズマ発生室である。612は被覆基体、613は基体612の支持体、614は基体612を加熱するヒータ、615は成膜用ガス導入手段、616は排気系である。618は支持体613に高周波バイアスを印加する高周波ロッド、619は支持体613をアース電位から絶縁する絶縁ロッドである。

【0042】プラズマの発生及び成膜は以下のようにして行う。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室601内及び成膜室611内を真空排気する。続いてプラズマ発生用のガスをガス導入口608を介して所定の流量で環状導波管603及びスロット607を経てプラズマ発生室601内に導入する。次に排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室601内及び成膜室611内を所定の圧力に保持する。さらに支持体613に高周波ロッド618を介して高周波を印加した後、マイクロ波電源（不図示）より所望の電力を環状導波管603を介してプラズマ発生室601内に供給することによりプラズマ発生室601内にプラズマが発生する。この時に成膜用ガス導入管615を介して成膜用ガスを成膜室611内に導入しておく成膜用ガスは、発生したプラズマにより励起され、イオン成分は支持体表面に発生したシース電界により加速され、支持体613上に載置された被覆基体612の表面上に成膜する。この際用途に応じて、プラズマ発生用ガス導入口608に成膜用ガスを導入しても良い。

【0043】装置例7

環状のマイクロ波導入装置と円盤状のマイクロ波導入装置とをあわせて設けたマイクロ波プラズマCVD装置を

13

図7(A)に示す。円盤状マイクロ波導入装置を図8(B)に、環状マイクロ波導入装置を図8(C)に示す。701はプラズマ発生室、703a、703bはマイクロ波をプラズマ発生室701に導入するためのスロット付導波管(703aは円盤状導波管、703bは環状導波管のもの、以後、指標の終わりに付いているa、bはそれぞれ円盤状導波管のもの、環状導波管のものを表す。)、704は環状導波管703にマイクロ波を導入するマイクロ波導入部、705は導入部704に設けられたマイクロ波導入窓である。706はマイクロ波を二分配する分配ブロック、707は環状導波管703の内側に形成された複数のスロット、708はプラズマ発生用ガス導入手段、711はプラズマ発生室に連結した成膜室である。712は被覆基体、713は基体712の支持体、714は基体712を加熱するヒータ、715は成膜用ガス導入手段、716は排気系である。

【0044】本発明のマイクロ波プラズマCVD装置におけるプラズマ発生室内もしくは成膜室内の圧力は好ましくは0.5mTorr乃至0.5Torrの範囲から選択することができる。

【0045】本発明のマイクロ波プラズマCVD装置により成膜する際の基体温度は、使用する成膜用ガスの種類や堆積膜の種類、及び用途により多少異なるが、一般的には、好ましくは50乃至600℃の範囲、最適には100乃至400℃の範囲である。

【0046】本発明のマイクロ波プラズマCVD装置による堆積膜の形成は、使用するガスを適宜選択することにより Si_3N_4 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 、 AlN 、 MgF_2 などの絶縁膜、a-Si、poly-Si、SiC、GaAsなどの半導体膜、Al、W、Mo、Ti、Taなどの金属膜等、各種の堆積膜を効率よく形成することが可能である。

【0047】また本発明のマイクロ波プラズマCVD装置は表面改質にも適用できる。例えば、使用するガスを適宜選択することによりSi、Al、Ti、Zn、Taなどの基体もしくは表面層に酸化処理あるいは窒化処理さらにはB、As、Pなどのドーピング処理等が可能である。更に本発明において採用する成膜技術はクリーニング方法にも適用できる。その場合酸化物あるいは有機物や重金属などのクリーニングに使用することもできる。

【0048】本発明のプラズマCVD装置により成膜する基体は、半導体であっても、導電性のものであっても、あるいは電気絶縁性のものであってもよい。また、これらの基体には、緻密性、密着性、段差被覆性などの性能の改善のため、-500Vから+200Vの直流バイアスもしくは周波数40Hzから300MHzの交流バイアスを印加してもよい。

【0049】導電性基体としては、Fe、Ni、Cr、Al、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb

14

などの金属またはこれらの合金、例えば真鍮、ステンレス鋼などが挙げられる。

【0050】絶縁性基体としては、 SiO_2 系の石英や各種ガラス、 Si_3N_4 、 NaCl 、 KCl 、 LiF 、 CaF_2 、 BaF_2 、 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO などの無機物の他、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミドなどの有機物のフィルム、シートなどが挙げられる。

【0051】堆積膜形成用ガスとしては、一般に公知のガスが使用できる。

【0052】プラズマの作用で容易に分解され単独でも堆積し得るガスは、化学量論的組成の達成やプラズマ発生室内の膜付着防止のため成膜室内の成膜用ガス導入手段などを介して成膜室内へ導入することが望ましい。また、プラズマの作用で容易に分解されにくく単独では堆積し難いガスは、プラズマ発生室内のプラズマ発生用ガス導入口を介してプラズマ発生室内へ導入することが望ましい。

【0053】a-Si、poly-Si、SiCなどのSi系半導体薄膜を形成する場合の成膜用ガス導入手段を介して導入するSi原子を含有する原料としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 などの無機シラン類、テトラエチルシラン(TES)、テトラメチルシラン(TMS)、ジメチルシラン(DMS)などの有機シラン類、 SiF_4 、 Si_2F_6 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 、 SiHCl_3 、 SiH_3Cl_2 、 SiH_3Cl 、 SiCl_2F_2 などのハロシラン類等、常温常圧でガス状態であるものまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入口を介して導入するプラズマ発生用ガスとしては、 H_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnが挙げられる。

【0054】 Si_3N_4 、 SiO_2 などのSi化合物系薄膜を形成する場合の成膜用ガス導入手段を介して導入するSi原子を含有する原料としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 などの無機シラン類、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン(TMOS)、オクタメチルシクロテトラシラン(OMCTS)などの有機シラン類、 SiF_4 、 Si_2F_6 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 、 SiHCl_3 、 SiH_3Cl_2 、 SiH_3Cl 、 SiCl_2F_2 などのハロシラン類等、常温常圧でガス状態であるものまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入口を介して導入する原料としては、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 N_2O_2 などが挙げられる。

【0055】Al、W、Mo、Ti、Taなどの金属薄

膜を形成する場合の成膜用ガス導入手段を介して導入する金属原子を含有する原料としては、トリメチルアルミニウム (TMAI)、トリエチルアルミニウム (TEAI)、トリイソブチルアルミニウム (TIBAI)、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMAIH)、タングステンカルボニル ($W(CO)_6$)、モリブデンカルボニル ($Mo(CO)_6$)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa) などの有機金属、 $AlCl_3$ 、 WF_6 、 $TiCl_3$ 、 $TaCl_5$ などのハロゲン化金属等が挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入口を介して導入するプラズマ発生用ガスとしては、 H_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnが挙げられる。

【0056】 Al_2O_3 、 AlN 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 TiN 、 WO_3 などの金属化合物薄膜を形成する場合の成膜用ガス導入手段を介して導入する金属原子を含有する原料としては、トリメチルアルミニウム (TMAI)、トリエチルアルミニウム (TEAI)、トリイソブチルアルミニウム (TIBAI)、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMAIH)、タングステンカルボニル ($W(CO)_6$)、モリブデンカルボニル ($Mo(CO)_6$)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa) などの有機金属、 $AlCl_3$ 、 WF_6 、 $TiCl_3$ 、 $TaCl_5$ などのハロゲン化金属等が挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入口を介して導入する原料ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。

【0057】基体を酸化表面成膜する場合のプラズマ発生用ガス導入口を介して導入する酸化性ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 などが挙げられる。また、基体を窒化表面処理する場合のプラズマ発生用ガス導入口を介して導入する窒化性ガスとしては、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。この場合成膜しないので、成膜用ガス導入手段を介して原料ガスは導入しない、もしくはプラズマ発生用ガス導入口を介して導入するガスと同様のガスを導入する。

【0058】基体表面の有機物をクリーニングする場合のプラズマ発生用ガス導入口から導入するクリーニング用ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 などが挙げられる。また、基体表面の無機物をクリーニングする場合のプラズマ発生用ガス導入口から導入するクリーニング用ガスとしては、 F_2 、 CF_4 、 CH_2F_2 、 C_2F_6 、 CF_2Cl_2 、 SF_6 、 NF_3 などが挙げられる。この場合成膜しないので、成膜用ガス導入手段を介して原料ガスは導入しない、もしくはプラズマ発生用ガス導入口を介して導入するガスと同様のガスを導入する。

【0059】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0060】実施例1

図1(A)に示したマイクロ波プラズマCVD装置を使用し、光磁気ディスク用窒化シリコン膜の形成を行った。

【0061】基体112としては、ポリカーボネート(PC)基板(φ3.5インチ)を使用した。まず、PC基板112を基体支持台113上に設置した後、排気系(不図示)を介してプラズマ発生室101及び成膜室111内を真空排気し、 10^{-6} Torrの値まで減圧させた。プラズマ発生用ガス導入口108を介して窒素ガスを200 sccmの流量でプラズマ発生室101内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段115を介してモノシランガスを200 sccmの流量で成膜室111内に導入した。ついで、排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、成膜室111内を20mTorrに保持した。2.45GHzのマイクロ波電源より1kWの電力を環状導波管103を介してプラズマ発生室101内に供給した。かくして、プラズマ発生室101内にプラズマを発生させた。この際、プラズマ発生用ガス導入口108を介して導入された窒素ガスはプラズマ発生室101内で励起、分解されて活性種となり、シリコン基板112の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段115を介して導入されたモノシランガスと反応し、窒化シリコン膜がシリコン基板112上に100nmの厚さで形成した。成膜後、成膜速度、屈折率などの膜質について評価した。

【0062】得られた窒化シリコン膜の成膜速度は、850nm/minと極めて大きく、膜質も屈折率2.2、応力 1.8×10^9 dyn/cm²の極めて良質な膜であることが確認された。また、形成された膜がS1/N比3.1のシリコンリッチな膜で導電率が高いにもかかわらず、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである10,000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0063】比較例1

図1に示した装置に代えて図9に示した装置を使用して実施例1と同様な窒化シリコン膜の形成を行った。

【0064】実施例1で使用した図1の装置は、マイクロ波導波管103とプラズマ発生室101とが、石英管によっては、隔てられていないのに対し、本比較例で使用した図9の装置は、石英管1102によって両者が隔てられている。

【0065】本比較例においては、プラズマ発生用ガス導入口1108より窒素ガスを導入し、成膜用ガス1115よりモノシランガスを導入した以外、実施例1と同様にして成膜を行なった。

17

【0066】 そうしたところ本例においては、ほぼ1000回の堆積膜形成で石英管の付着物を取り除くためメンテナンスしなければならなかった。

【0067】 実施例2

図2に示したマイクロ波プラズマCVD装置を使用し、半導体素子保護用窒化シリコン膜の形成を行った。

【0068】 基体212としては、P型単結晶シリコン基板（面方位〔100〕、抵抗率 $10\Omega\cdot\text{cm}$ ）を使用した。まず、シリコン基板212を基体支持台213上に設置した後、排気系（不図示）を介してプラズマ発生室201及び成膜室211内を真空排気し、 10^{-6}Torr の値まで減圧させた。続いてヒータ（不図示）に通電し、シリコン基板212を 300°C に加熱し、該基板をこの温度に保持した。プラズマ発生用ガス導入口208を介して窒素ガスを 500 sccm の流量でプラズマ発生室201内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段215を介してモノシランガスを 100 sccm の流量で成膜室211内に導入した。ついで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、成膜室211内を 30mTorr に保持した。2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を円盤状導波管203を介してプラズマ発生室201内に供給した。かくして、プラズマ発生室201内にプラズマを発生させた。この際、プラズマ発生用ガス導入口208を介して導入された窒素ガスはプラズマ発生室201内で励起、分解されて活性種となり、シリコン基板212の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段215を介して導入されたモノシランガスと反応し、窒化シリコン膜がシリコン基板212上に $1.0\mu\text{m}$ の厚さで形成した。成膜後、成膜速度、応力などの膜質について評価した。応力は成膜前後の基板の反り量の変化をレーザ干渉計Zygo（商品名）で測定し求めた。

【0069】 得られた窒化シリコン膜の成膜速度は、 460 nm/min と極めて大きく、膜質も応力 $1.1\times 10^9\text{ dyn/cm}^2$ 、リーク電流 $1.2\times 10^{-10}\text{ A/cm}^2$ 、絶縁耐圧 9 MV/cm の極めて良質な膜であることが確認された。また、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである1000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0070】 実施例3

図3（A）に示したマイクロ波プラズマCVD装置を使用し、太陽電池用pin接合型光起電力層の1層の形成を行った。基体312として、SUS430BA製帯状基体上に下部電極としてA1膜をコーティングしたものを使用した。

【0071】 まず、基体を基体支持台313上に設置した後、排気系（不図示）を介してプラズマ発生室301及び成膜室311内を真空排気し、 10^{-6}Torr の値まで減圧させた。続いてヒータ（不図示）に通電し、基体312を 300°C に加熱し、該基体をこの温度に保持

18

した。プラズマ発生用ガス導入口308を介して水素ガスを 100 sccm の流量でプラズマ発生室311内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段315からモノシランガスを 300 sccm 、四弗化シリコンガスを 10 sccm の流量で成膜室311内に導入した。ついで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室301内及び成膜室311内を 10mTorr に保持した。2.45GHzのマイクロ波電源より1200Wの電力を環状導波管303を介してプラズマ発生室301内に供給した。かくして、プラズマ発生室301内にプラズマを発生させた。プラズマ発生用ガス導入口308を介して導入された水素ガスはプラズマ発生室301内で励起、分解されて活性種となり、基体312の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段315を介して導入されたモノシランガス及び四弗化シリコンガスと反応し、i型a-Si:H:F膜が基体312上に形成された。pin三層成膜後、均一性、光電変換効率などの膜質について評価した。光電変換効率は、 0.1 W/cm^2 の強度をもつ光照射下で評価した。

【0072】 得られたpin型a-Si:H:F膜の均一性は、 $\pm 2.8\%$ と良好で、光電変換効率は 9.8% という良好な値を示し、特性が安定していた。また、形成された膜が導電率が高いにもかかわらず、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである1000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0073】 実施例4

図4（A）に示したマイクロ波隔離プラズマCVD装置を使用し、半導体素子配線用選択A1膜の形成を行った。

【0074】 基体412としては、P型単結晶シリコン基板（面方位〔100〕、抵抗率 $10\Omega\cdot\text{cm}$ ）上にパターンニングされたBPSG膜が形成されたものを使用した。まず、シリコン基板412を基体支持台413上に設置した後、排気系（不図示）を介してプラズマ発生室401及び成膜室411内を真空排気し、 10^{-6}Torr の値まで減圧させた。続いてヒータ（不図示）に通電し、シリコン基板412を 260°C に加熱し、該基板をこの温度に保持した。プラズマ発生用ガス導入口408を介して水素ガスを 200 sccm の流量でプラズマ発生室411内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段415からジメチルアルミニウムハイドライド（DMA1H）ガスを 50 sccm の流量で成膜室411内に導入した。ついで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ発生室401内を 0.1 Torr 、成膜室411内を 0.03 Torr に保持した。2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を環状導波管403を介してプラズマ発生室401内に供給した。かくして、プラズマ発生室401内にプラズマを発生させた。プラズマ発生用ガス

導入口408を介して導入された酸素ガスはプラズマ発生室401内で励起、分解されて活性種となり、シリコン基板412の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段415を介して導入されたジメチルアルミニウムハイドライドガスと反応し、Al膜がシリコン基板412上のみに0.8 μ mの厚さで選択的に形成された。成膜後、成膜速度、均一性、抵抗率を評価した。

【0075】得られたAl膜の成膜速度と均一性は80nm/min \pm 2.7%と良好で、膜質も抵抗率 $4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と比較的良質であることが確認された。また、形成された膜が導電膜であるにもかかわらず、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである2000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0076】実施例5

図4(A)に示したマイクロ波隔離プラズマCVD装置を使用し、半導体素子層間絶縁用酸化シリコン膜の形成を行った。

【0077】基体412としては、P型単結晶シリコン基板(面方位[100]、抵抗率 $10 \Omega \cdot \text{cm}$)を使用した。まず、シリコン基板412を基体支持台413上に設置した後、排気系(不図示)を介してプラズマ発生室401及び成膜室411内を真空排気し、 10^{-6} Torr の値まで減圧させた。続いてヒータ(不図示)に通電し、シリコン基板412を300℃に加熱し、該基板をこの温度に保持した。プラズマ発生用ガス導入口408を介して酸素ガスを500sccmの流量でプラズマ発生室411内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段415からテトラエトキシシラン(TEOS)ガスを200sccmの流量で成膜室411内に導入した。ついで、排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室401内を0.1Torr、成膜室411内を0.05Torrに保持した。2.45GHzのマイクロ波電源より1500Wの電力を環状導波管403を介してプラズマ発生室401内に供給した。かくして、プラズマ発生室401内にプラズマを発生させた。プラズマ発生用ガス導入口408を介して導入された酸素ガスはプラズマ発生室401内で励起、分解されて活性種となり、シリコン基板412の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段415を介して導入されたテトラエトキシシランガスと反応し、酸化シリコン膜がシリコン基板412上に0.8 μ mの厚さで形成された。成膜後、成膜速度、均一性、絶縁耐圧、及び段差被覆性について評価した。段差被覆性は、ラインアンドスペース0.35 μ mのラインパターンに形成されたAl段差上に成膜した酸化シリコン膜の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観測し、段差上の膜厚に対する段差側壁上の膜厚の比(カバーファクタ)を求め評価した。

【0078】得られた酸化シリコン膜の成膜速度と均一

性は180nm/min \pm 2.7%と良好で、膜質も絶縁耐圧9.3MV/cm、カバーファクタ0.9であって良質な膜であることが確認された。また、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである1000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0079】実施例6

図4(A)に示した光アシストマイクロ波プラズマCVD装置を使用し、半導体素子ゲート絶縁用酸化シリコン膜の形成を行った。

【0080】基体512としては、P型単結晶シリコン基板(面方位[100]、抵抗率 $10 \Omega \cdot \text{cm}$)を使用した。該シリコン基板512を基体支持台513上に設置した後、排気系(不図示)を介してプラズマ発生室501及び成膜室511内を真空排気し、 10^{-6} Torr の値まで減圧させた。続いて照明系521の超高圧水銀ランプを点灯してシリコン基板512表面における光照度が0.6W/cm²となるように光をシリコン基板512の表面に照射した。続いてヒータ(不図示)に通電し、シリコン基板512を300℃に加熱し、該シリコン基板をこの温度に保持した。プラズマ発生用ガス導入口508を介して酸素ガスを500sccmの流量でプラズマ発生室501内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段515を介してモノシランガスを50sccmの流量で成膜室511内に導入した。ついで、排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室501内を0.05Torrに、成膜室511内を0.02Torrに保持した。ついで、2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を環状導波管503を介してプラズマ発生室501内に供給した。かくして、プラズマ発生室501内にプラズマを発生させた。この際、プラズマ発生用ガス導入口508を介して導入された酸素ガスは、プラズマ発生室501内で励起、分解されて酸素原子などの活性種となり、シリコン基板512の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段515を介して導入されたモノシランガスと反応し、酸化シリコン膜がシリコン基板512上に0.1 μ mの厚さで形成された。成膜後、成膜速度、均一性、リーク電流、絶縁耐圧、及び界面準位密度について評価した。界面準位密度は容量測定器により得られた1MHz rf印加の場合のC-V曲線より求めた。

【0081】得られた酸化シリコン膜の成膜速度と均一性は110nm/min \pm 2.3%と良好で、膜質も、リーク電流 $4 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ 、絶縁耐圧11MV/cm、界面準位密度 $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であって、極めて良質な膜であることが確認された。また、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである1000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0082】実施例7

図6(A)に示したバイアスマイクロ波プラズマCVD装置を使用し、光学素子反射防止用酸化シリコン膜及び

21

窒化シリコン膜の形成を行った。

【0083】基体612としては、BK7ガラス基板を使用した。該ガラス基板612を基体支持台613上に設置した後、排気系（不図示）を介してプラズマ発生室601及び成膜室611内を真空排気し、 10^{-6} Torrの値まで減圧させた。続いてヒータ（不図示）に通電し、ガラス基体612を300℃に加熱し、該シリコン基板をこの温度に保持した。プラズマ発生用ガス導入口608を介して窒素ガスを200 sccmの流量でプラズマ発生室601内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段615を介してモノシランガスを30 sccmの流量で成膜室611内に導入した。ついで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、成膜室611内を10mTorrに保持した。ついで、2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を環状導波管603を介してプラズマ発生室601内に供給した。かくして、プラズマ発生室601内にプラズマを発生させた。この際、プラズマ発生用ガス導入口608を介して導入された窒素ガスは、プラズマ発生室601内で励起、分解されて窒素原子などの活性種となり、ガラス基板612の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段615を介して導入されたモノシランガスと反応し、窒化シリコン膜がガラス基板612上に61nmの厚さで形成された。

【0084】次に、プラズマ発生用ガス導入口608を介して酸素ガスを200 sccmの流量でプラズマ発生室601内に導入した。同時に、成膜用ガス導入手段615を介してモノシランガスを30 sccmの流量で成膜室611内に導入した。ついで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、成膜室611内を10mTorrに保持した。ついで、2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を環状導波管603を介してプラズマ発生室601内に供給した。かくして、プラズマ発生室601内にプラズマを発生させた。この際、プラズマ発生用ガス導入口608を介して導入された酸素ガスは、プラズマ発生室601内で励起、分解されて酸素原子などの活性種となり、ガラス基板612の方向に輸送され、成膜用ガス導入手段615を介して導入されたモノシランガスと反応し、酸化シリコン膜がガラス基板612上に86nmの厚さで形成された。成膜後、成膜速度、反射特性について評価した。

【0085】得られた窒化シリコン膜及び酸化シリコン

22

膜の成膜速度はそれぞれ110nm/min、130nm/minと良好で、膜質も、500nm付近の反射率が0.3%と極めて良好な光学特性であることが確認された。また、パーティクル発生によって決定されるメンテナンスサイクルである8000回まで膜厚・膜質が安定した膜が得られた。

【0086】

【発明の効果】本発明によれば、マイクロ波CVD装置のプラズマ発生室内壁を構成する石英管が必要でなくなり、石英管の内壁に薄膜が付着することでマイクロ波のプラズマ発生室への導入がさまたげられるという問題が解消する。そのため装置のメンテナンスサイクルが長くなり装置の信頼性と稼働率が向上する。

【0087】更に、プラズマ発生室101、スロット107を通じて、マイクロ波導波管103を排気する手法を用いているので、プラズマ発生室よりマイクロ波導波管の方が気圧が大きくなる、このためマイクロ波導波管ではプラズマが発生せず、効率的にプラズマ発生室でプラズマを作れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の環状導波管を使用するマイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の円盤状導波管を使用するマイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

【図3】本発明の有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

【図4】本発明のマイクロ波隔離プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の光アシストマイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

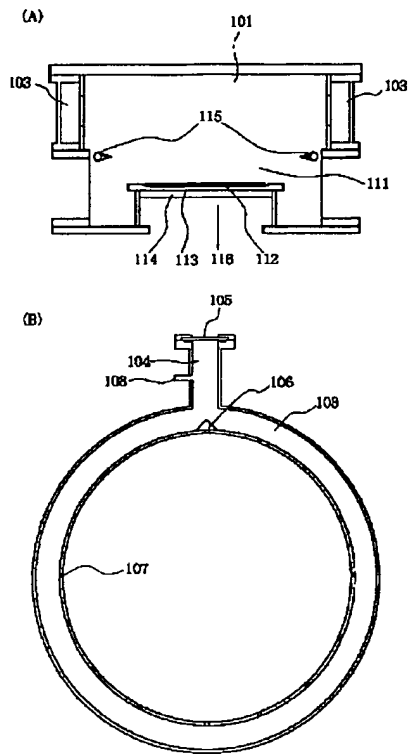
【図6】本発明のバイアスマイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

【図7】本発明の環状のマイクロ波導入装置と円盤上のマイクロ波導入装置とをあわせて設けたマイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

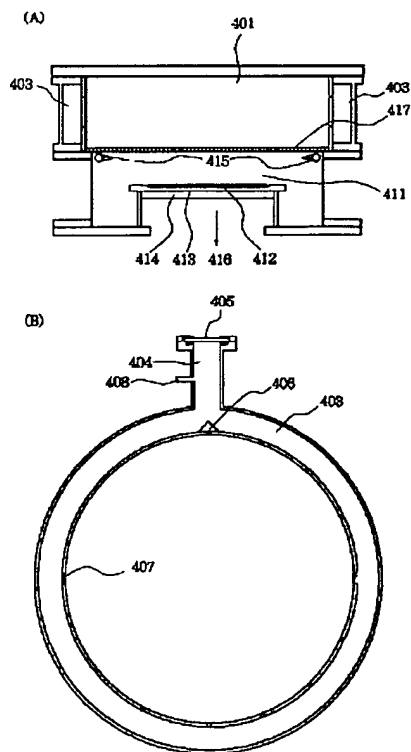
【図8】本発明の環状のマイクロ波導入装置と円盤上のマイクロ波導入装置とをあわせて設けたマイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図であり、(B)は円盤状マイクロ波導入装置を示し、(C)は環状マイクロ波導入装置を示す。

【図9】従来例の石英管使用マイクロ波プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

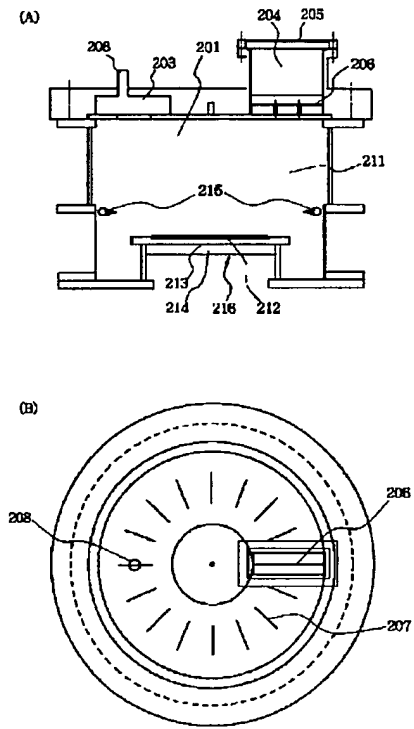
【図1】



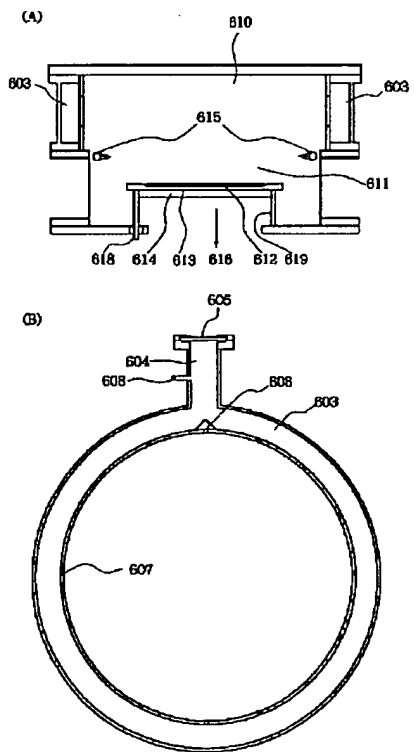
【図4】



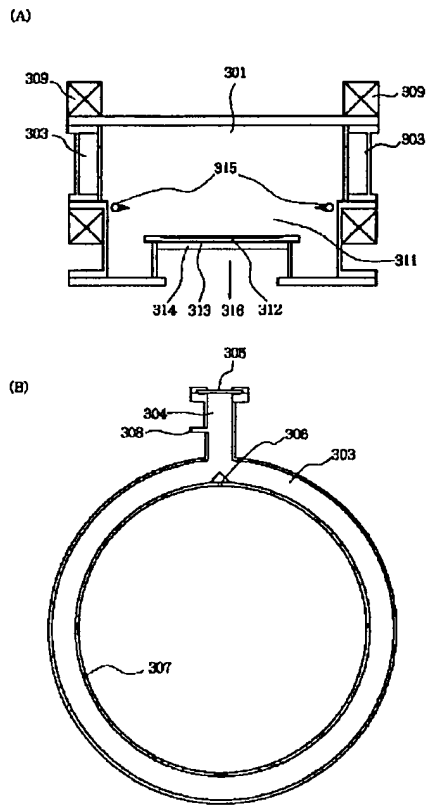
【図2】



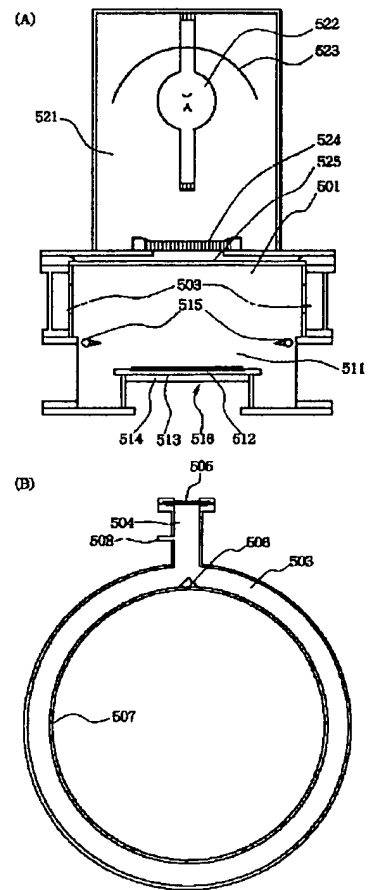
【図6】



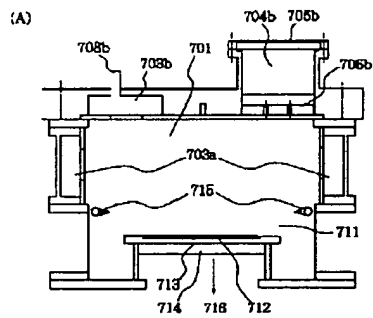
【図3】



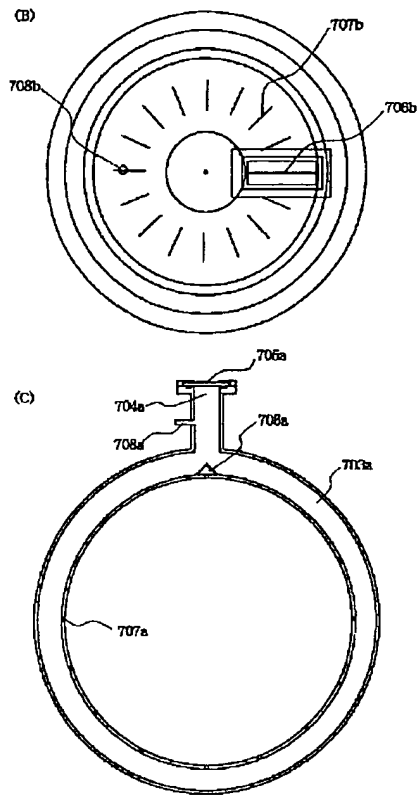
【図5】



【図7】



【図 8】



【図 9】

